

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2019 12) 536-549

~ ~ ~

УДК 661.741:66.094.258

Chemoselective Hydrogenation of $\text{C}=\text{O}$ Bond in Multiple Unsaturated Compounds Over Metals Supported on Mesoporous Materials

Irina L. Simakova^{*a,b}, Yuliya S. Demidova^{a,b},
Andrey V. Simakov^c and Dmitry Yu. Murzin^d

^aBoreskov Institute of Catalysis SB RAS
5 Akademika Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia

^bNovosibirsk State University
2 Pirogova Str., Novosibirsk, 630090, Russia

^cUniversidad Nacional Autónoma de México
Centro de Nanociencias y Nanotecnología,
km. 107 carretera Tijuana a Ensenada

Ensenada, Baja California, C.P. 22860, México

^dProcess Chemistry Centre, Åbo Akademi University
Turku/Åbo, FI-20500, Finland

Received 25.09.2019, received in revised form 10.10.2019, accepted 20.11.2019

Liquid-phase hydrogenation of crotonaldehyde in non-polar and polar solvents was studied on monometallic Pd, Pt, Ir, Re catalysts using mesoporous Sibunit and Al_2O_3 as supports. In the presence of Pd the $\text{C}=\text{C}$ bond of crotonaldehyde was preferably hydrogenated to form butanal, while butanal and crotyl alcohol are formed over Ir catalysts. Crotonaldehyde hydrogenation in 1,4-dioxane did not exhibit further butanal to butanol hydrogenation. Application of Re as a catalyst leads to formation of crotyl alcohol, with activity being, however, twofold lower than of Ir catalysts. Pt/C is almost inactive in the hydrogenation of crotonaldehyde. Formation of crotyl alcohol occurs most efficiently over Ir/ Al_2O_3 in aprotic nonpolar solvents (decane), with selectivity to crotyl alcohol increasing with temperature showing 30% at 25% conversion under 180 °C and hydrogen pressure 0.84 MPa. Crotonaldehyde hydrogenation in a polar protonic solvent (ethanol) results in butanal acetalization.

Keywords: multiple unsaturated compounds, crotonaldehyde, crotyl alcohol, competitive hydrogenation, Pd, Pt, Ir, Re, alumina, carbon.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: simakova@catalysis.ru

Citation: Simakova I.L., Demidova Yu.S., Simakov A.V., Murzin D.Yu. Chemoselective hydrogenation of $\text{C}=\text{O}$ bond in multiple unsaturated compounds over metals supported on mesoporous materials, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(4), 536-549. DOI: 10.17516/1998-2836-0149.

Хемоселективное гидрирование $\text{C}=\text{O}$ группы полиненасыщенных соединений на металлических катализаторах, нанесенных на мезопористые носители

**И.Л. Симакова^{а,б}, Ю.С. Демидова^{а,б},
А.В. Симаков^в, Д.Ю. Мурзин^г**

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

^бНовосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^вЦентр нанонауки и нанотехнологии
Национальный независимый университет Мексики
Мексика, 22860, Энсенада

^гКафедра промышленной химии и инженерии химических реакций
Академия Або
Финляндия, 20500, Турку

Изучен процесс жидкофазного гидрирования кротонового альдегида в неполярных и полярных средах на монометаллических Pd-, Pt-, Ir-, Re-катализаторах, нанесенных на мезопористые носители Сибунит и Al_2O_3 . Показано, что в присутствии Pd предпочтительно гидрируется $\text{C}=\text{C}$ -связь с образованием бутанала, тогда как на Ir-катализаторах образуются бутаналь и кротиловый спирт. Применение Re приводит к образованию кротилового спирта, однако активность катализатора в 2 раза ниже, чем Ir. Pt/C малоактивен в гидрировании кротонового альдегида. Наиболее эффективно образование кротилового спирта происходит при гидрировании кротонового альдегида на Ir/ Al_2O_3 в апротонных неполярных растворителях (декан), при этом селективность по кротиловому спирту возрастает с температурой, достигая максимального значения 30 % при конверсии 25 %, температуре 453 К и давлении водорода 0,84 МПа. При проведении реакции в полярном протонном растворителе (этаноле) образуется большое количество продуктов ацетализации.

Ключевые слова: полиненасыщенные соединения, кротоновый альдегид, кротиловый спирт, конкурентное гидрирование, Pd, Pt, Ir, Re, оксид алюминия, углерод.

Введение

Реакции каталитического гидрирования промышленно важны и широко используются для создания продуктов нефтехимии, фармацевтики, пищевой промышленности, производства агрохимикатов и топлив [1]. Селективное гидрирование чрезвычайно важно для синтеза ряда полезных продуктов в различных областях, таких как полимеры, парфюмерия и фармацевтические препараты [2]. В пищевой промышленности полиненасыщенные жидкие растительные масла гидрируют в мононенасыщенные жиры, повышая тем самым химическую стабильность [3-5]. Хемоселективное гидрирование α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов в ненасыщенные спирты представляет особый интерес, поскольку ненасыщенные спирты являются ценными соединениями для различных отраслей промышленности, таких как фармацевтика, парфюмерия и производство косметических средств. Например, коричный спирт применяется в синтезе антибиотика хлоромецетина, кротиловый спирт (КС) используется для синтеза витамина Е, пищевых консервантов (сорбиновая кислота), антибиотика левомецетина и других соединений [6]. КС получают селективным гидрированием кротонового альдегида (КА), превращение которого может протекать по двум маршрутам – через промежуточное гидрирование $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}$ связи, при этом полное гидрирование КА приводит к одному и тому же продукту – бутанолу (рис. 1).

Многие исследования показали, что металлы VIII группы имеют специфическую селективность к ненасыщенным спиртам: иридий и осмий довольно селективны; палладий, родий и никель являются неселективными или малоселективными; платина, рутений и кобальт умеренно селективны. Эти тенденции были подтверждены для гидрирования КА ($\text{Os} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} = \text{Pt} = \text{Pd}$), а также для гидрирования коричневого альдегида ($\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$) [3]. Было также показано, что на Pt может быть достигнута высокая селективность по отношению к ненасыщенным спиртам [7]. Одним из самых распространенных носителей для катализаторов гидрирования является Al_2O_3 [8], однако на монометаллических катализаторах, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , образуются, главным образом, насыщенные альдегиды [9]. Установлено, что металлические катализаторы на основе оксидов металлов, обеспечивающих сильное взаимодействие металл-носитель, такие как TiO_2 , ZrO_2 и CeO_2 , FeO_x , SnO_x , ZnO [1], Ga_2O_3 [9], модифицирующее электронные свойства активного компонента [7], становятся более активными и селективными, чем катализаторы на основе инертных оксидов, таких как SiO_2 . Вместе с тем недавние

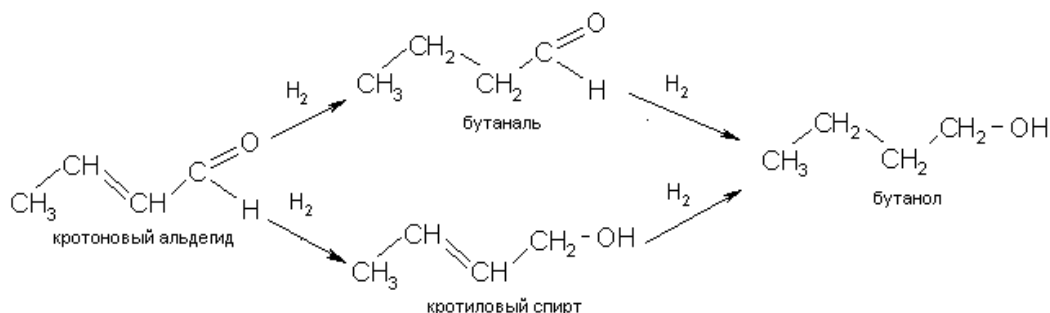


Рис. 1. Схема гидрирования КА

Fig. 1. Scheme of crotonaldehyde hydrogenation

Таблица 1. Каталитическое гидрирование КА: катализаторы, условия реакции, данные по активности и селективности

Table 1. Catalytic hydrogenation of crotonaldehyde: catalysts, reaction conditions, conversion, selectivity

Катализатор	Условия процесса				Конверсия КА, %	Селект. по КС, %	Литература
	Кат/КА, г/л	Растворитель	T, °C	P _{H₂} , МПа			
3,8 %Ir/TiO ₂	3:1	вода	100	2	88	66	[12]
3 %Ir/0,05 %Fe/BN	100:1	-	80	0,1	55,6	84,4	[13]
IrReOx/SiO ₂	50:1	вода	180	0,1	45,2	60,3	[14]
Pt/SiO ₂	100:1	2-метил-2-бутанол	100	0,1	93,5	1,3	[15]
Pt/ZnO-175	5:2	диоксан/вода/H ⁺	30	0,4	12	96	[8]
5 %Pd/C	25:1	метанол	40	0,5	96,5	14,8	[16]

исследования выявили, что и инертные носители с определенной мезопористой структурой могут обеспечивать высокую селективность по КС [10]. Так, селективность по КС на Ir/SiO₂ достигала 24 % в зависимости от пористости носителя, тогда как селективность по КС на Ir/TiO₂ в этих условиях составляла 25 % [10].

Исследование влияния условий реакции в жидкой фазе показало, что конверсия и селективность существенно зависят от давления водорода, температуры реакции [11] и типа растворителя [7]. Оценка эффектов растворителя особенно затруднена из-за отсутствия систематических экспериментальных данных, некоторые из них приведены в табл. 1.

Целью данной работы является изучение влияния природы металлов VIII группы (Pd, Pt, Re, Ir), нанесенных на мезопористые углеродный и алюмооксидный носители, а также типа растворителя (этанол, диоксан и декан) на селективность гидрирования –C=O группы КА в условиях конкурентного гидрирования.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали кротоновый альдегид (содержание *транс*-изомера 95 %, ТУ 113-03-389-80), этанол (ГОСТ 17299-78), 1,4-диоксан (ГОСТ 10455-80), *n*-декан (ТУ 6-09-3614-74), азот (ГОСТ 9293-74), водород (ГОСТ 3022-80). В качестве прекурсоров активного компонента выступали следующие реагенты: палладий хлорид PdCl₂ (ТУ 6-09-2025-84 Реахим, г. Москва), рениевая кислота HReO₄ (ТУ 38-301-41-137-90 Реахим, г. Москва), платинохлористоводородная 6-водная кислота H₂PtCl₆ (ТУ 2612-034-00205067-2003 ОАО АУРАТ, г. Москва), иридий (III) хлорид гидрат IrCl₃ (ТУ 2625-067-00196533-2002 ОАО “Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова”, г. Красноярск), хлорид олова (ТУ 6-09-5393-88). Для приготовления катализаторов использовали носители: мезопористый углеродный материал «Сибунит» (S_{уд} = 352 м²/г, V_{пор} = 0,4 см³/г, фракция 40-70 мкм) и порошкообразный γ-Al₂O₃ (S_{уд} = 129 м²/г, V_{пор} = 0,2 см³/г, 40-63 мкм).

Очистку КА (температура кипения $104\text{ }^{\circ}\text{C}$) осуществляли вакуумной перегонкой под водоструйным насосом. Фракцию, отобранную при температуре $25\text{--}33\text{ }^{\circ}\text{C}$, применяли для проведения экспериментов по гидрированию.

Методика приготовления катализаторов. Катализаторы для реакции гидрирования КА с массовым содержанием 4 % – Pd/C , $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re/Al}_2\text{O}_3$ – и 3 % – Ir/C , Pt/C – были приготовлены методом пропитки носителя водным раствором соответствующего прекурсора: H_2PtCl_6 (0,1 М), H_2IrCl_6 (0,5 М), H_2PdCl_4 (0,1 М) или HReO_4 (1 М). Перед нанесением оксид алюминия прокаливали на воздухе при температуре $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч. После пропитки образцы сушили 17 ч при температуре $109\text{ }^{\circ}\text{C}$, восстанавливали в H_2 при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч (2 К/мин).

Каталитические эксперименты. Эксперименты по жидкофазному гидрированию КА проводили в автоклаве (150 мл) из нержавеющей стали с перемешиванием 1000 об/мин при давлении водорода $0,55\pm 1,15$ МПа и температуре в этаноле и диоксане 333 К, в декане 413–453 К. Начальная концентрация КА (C_0) = $0,6\pm 0,74$ М, объем растворителя 15 мл.

Методика анализа компонентов реакции. Состав продуктов определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хромос» ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой (60 м / 0,25 мм / 0,25 мкм) BP20 при температуре $50\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин. Температура детектора и испарителя составляла $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве газа-носителя использовали водород со скоростью потока $20\text{ см}^3/\text{мин}$. Идентификацию конденсированных продуктов проводили методом хроматомасс-спектрологии на приборах VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,2 мм Silicone SE-30) и Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30 мм x 0,25 мм HP-5ms).

Селективность образования продукта определяли как отношение концентрации продукта к количеству превращенного КА. Конверсию КА рассчитывали как отношение концентрации прореагировавшего КА к его начальной концентрации.

Физико-химические методы анализа катализаторов

Определение процентного содержания металла в образцах катализаторов проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Cr -анодом рентгеновской трубки.

Исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения «JEM-2010» (Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ.

Исследования методом ТГ-ДТА были выполнены на приборе Netzsch STA 409 PC. Измерения проводили с использованием корундовых тиглей. После загрузки образца около 30 мг и установки тигля на держатель температуру поднимали до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали 1 ч. Термические кривые восстановления образцов были записаны в диапазоне от 50 до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 5 К/мин в смеси водорода и аргона. Скорости потоков водорода и аргона были одинаковыми – 20 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программы Netzsch Proteus Analysis и затем совмещены с данными масс-спектрометра в программе OriginPro 7.5G.

Результаты и обсуждение

Исследование катализаторов физико-химическими методами

Гидрирование КА проводили в присутствии катализаторов после их предварительного восстановления согласно ранее разработанным методикам гидрирования различных органических субстратов [5, 17-20]. В соответствии с полученными данными ТПВ были определены оптимальные условия высокотемпературной восстановительной обработки для катализаторов Pd/C, Pt/C, Ir/C, Ir/Al₂O₃ и ReOx/Al₂O₃ (рис. 2).

Согласно данным ТГ-ДТА, термообработка образцов, синтезированных нанесением прекурсоров соответствующих металлов на углеродный носитель и оксид алюминия, сопровождается эндотермическими и экзотермическими эффектами, протекающими с изменением массы образцов (рис. 2). При нагревании в потоке водорода до 750 °C при взаимодействии водорода с прекурсорами металлов наблюдается максимум потери массы для IrCl₃/Al₂O₃ при 171,2 °C, для HReO₄/C при 222,2 °C и для H₂PtCl₆/C при 186,4 °C [21] и с общим уменьшением массы образцов на 9,00, 2,57 и 2,85 вес. % соответственно. Наибольшая потеря массы для IrCl₃/Al₂O₃ связана, по-видимому, с удалением кристаллической воды из структуры соли. На кривой термического анализа для HReO₄/C присутствие небольшого экзотермического эффекта обусловлено, видимо, взаимодействием оксида рения с водородом. Исследование методом ПЭМ показало, что образцы характеризуются равномерным распределением частиц по носителю, причем средний размер частиц $d \sim 0,7 \div 2$ нм характерен для всех образцов (рис. 3, показано для Pt/C).

Методом РФЭС (не показано) было установлено, что активные компоненты катализаторов Pd/C, Pt/C, Ir/C, Ir/Al₂O₃ и Re/Al₂O₃ представляют металлические частицы с незначитель-

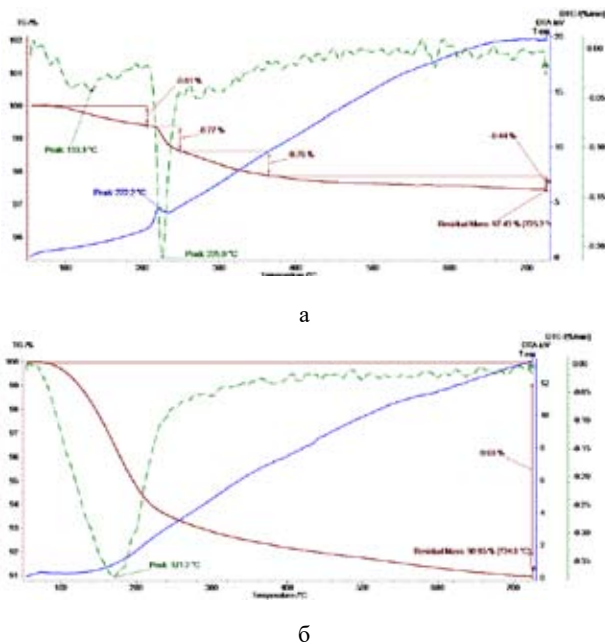


Рис. 2. Термические кривые ТГ-ДТА: а – IrCl₃/Al₂O₃; б – HReO₄/Al₂O₃

Fig. 2. DTA curves of а – IrCl₃/Al₂O₃, б – HReO₄/Al₂O₃

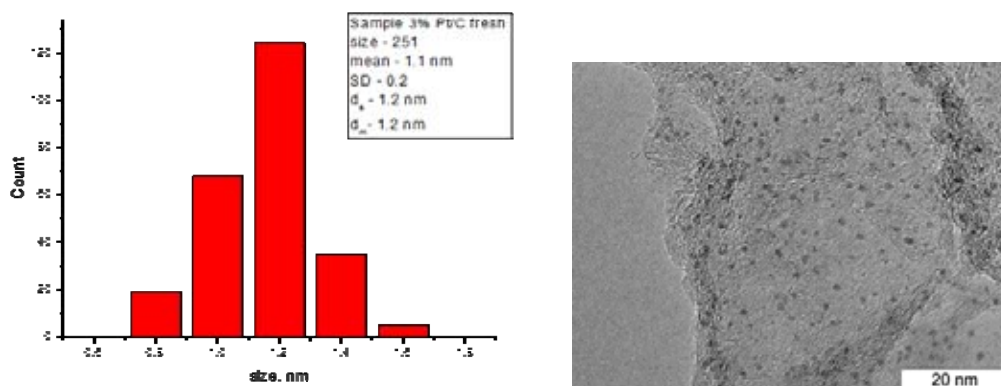


Рис. 3. Данные ПЭМ для образца Pt/C, полученного восстановлением $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$ в H_2

Fig. 3. TEM data for Pt/C catalyst prepared by reduction of $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$ in H_2

ной долей окисленного металла за счет реокисления на воздухе, за исключением $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в которых окисленное состояние металла немного выше, что обусловлено, по-видимому, влиянием носителя, содержащего подвижный кислород. Можно предположить, что в восстановительных условиях реакции частично окисленная фаза активного компонента претерпевает полное восстановление.

Влияние природы металла и условий реакции

Первая серия экспериментов по гидрированию КА была проведена на катализаторе Pd/C (рис. 4) с целью определения диапазона условий реакции для осуществления гидрирования КА в КС с заметной скоростью. Согласно данным ГЖХ-анализа, основными продуктами реакции гидрирования КА в этаноле являются 1,1-диэтоксидбутан, бутаналь и бутанол. В продуктах реакции не был обнаружен КС, что соответствует термодинамическим расчетам, показывающим, что гидрирование связи $\text{C}=\text{C}$ представляет собой более благоприятный процесс по сравнению с гидрированием связи $\text{C}=\text{O}$ с точки зрения термодинамики, так как разница в стандартной энергии Гиббса составляет 35 кДж/моль [7]. На рис. 4 изображено распределение концентраций продуктов от времени реакции при варьировании температуры от 333 до 373 К (рис. 4а) и давления водорода от 0,55 до 1,15 МПа (рис. 4б). Анализ кинетических кривых гидрирования КА указывает на слабую зависимость скорости реакции гидрирования от температуры и давления водорода (рис. 4).

Дальнейшее превращение бутанала на Pd/C в полярном протонном растворителе протекает по двум маршрутам: (i) гидрирование бутанала в бутанол на Pd, (ii) нуклеофильное присоединение молекул этанола с образованием диэтилбутирала на кислых центрах на поверхности Сибунита [22] (рис. 5).

Важно отметить, что варьирование температуры и давления водорода в присутствии Pd-катализатора не позволяет направить гидрирование КА по маршруту образования КС. Гидрирование КА на катализаторе Pt/C (рис. 6б) протекает со значительно более низкой скоростью, чем на Pd/C, наблюдается образование бутанала и бутанола, но не КС. Отсутствие ацетала при этом, по-видимому, связано с низкой степенью превращения КА.

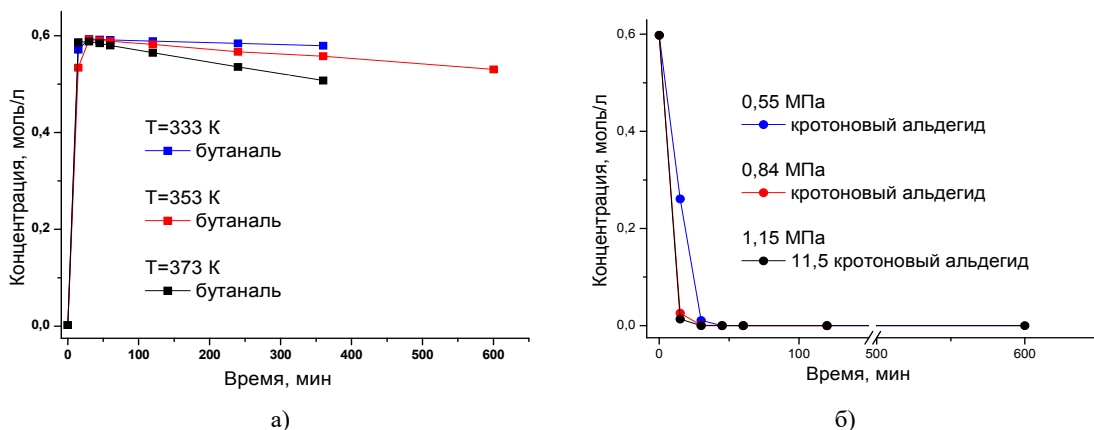


Рис. 4. Кинетические кривые гидрирования КА в присутствии Pd/C: а – влияние температуры реакции; б – влияние давления водорода. Условия реакции: $m_{\text{кат}} = 10$ мг, $C_0 = 0,6$ М, растворитель: этанол

Fig. 4. Kinetics of crotonaldehyde hydrogenation over Pd/C а – effect of the reaction temperature on butanal formation, б – effect of hydrogen pressure on crotonaldehyde consumption. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 10$ mg, $C_0 = 0.6$ M, solvent: ethanol

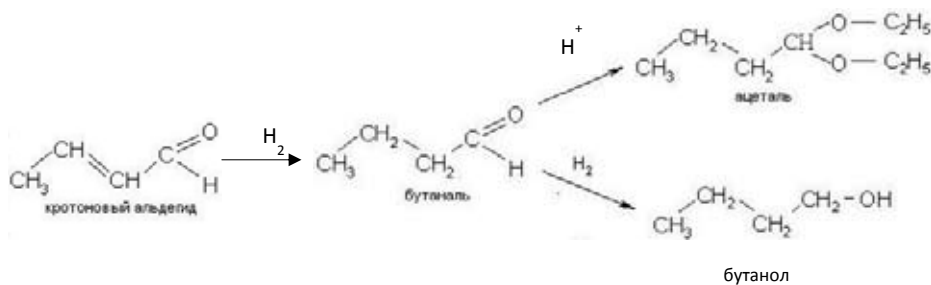


Рис. 5. Схема реакции гидрирования КА на Pd/C в этаноле

Fig. 5. Scheme of crotonaldehyde hydrogenation over Pd/C in ethanol

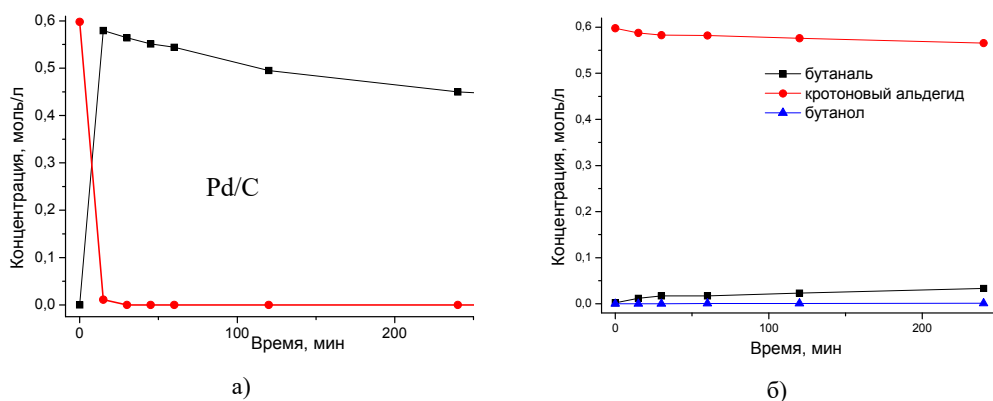


Рис. 6. Кинетические зависимости для реакции гидрирования КА в присутствии: а – 4 %Pd/C; б – 3 %Pt/C. Условия реакции: $m_{\text{кат}} = 10$ мг, $T = 333$ К, $P(\text{H}_2) = 0,55$ МПа, $C_0 = 0,6$ М, растворитель: этанол

Fig. 6. Kinetics of crotonaldehyde hydrogenation over; а – 4 %Pd/C; б – 3 %Pt/C. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 10$ mg, $T = 333$ K, $P(\text{H}_2) = 0.55$ MPa, $C_0 = 0.6$ M, solvent: ethanol

Для систематизации данных и установления эффекта растворителя на ход реакции гидрирования были проведены эксперименты по гидрированию КА на 4 %Pd/C в мало-полярном апротонном растворителе – 1,4-диоксане. Показано, что проведение реакции в 1,4-диоксане не ведет к образованию КС и бутанола, но позволяет избежать ацетализации бутанала (рис. 7). Проведение реакции гидрирования КА на катализаторе Ir/C в *n*-декане (рис. 8а) позволило синтезировать целевой продукт – КС – и избежать образования побочных продуктов. По-видимому, апротонные неполярные растворители являются более эффективными в реакции гидрирования ненасыщенных карбонильных соединений, обеспечивая преимущественное получение продуктов полного и неполного гидрирования без последующей ацетализации. Кроме того, использование высококипящего *n*-декана ($T_{\text{кип}} = 174\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяет проводить исследование гидрирования КА в широком диапазоне температур и давлений водорода.

Таким образом, было установлено, что в присутствии Pd/C предпочтительно гидрируется $\text{C}=\text{C}$ -связь с образованием бутанала, не затрагивая $\text{C}=\text{O}$ связь, катализатор Ir/C менее активен, однако более селективен в реакции гидрирования $\text{C}=\text{O}$ группы, обеспечивая образование КС в заметных количествах, а Pt/C мало активен в данных условиях гидрирования.

Для изучения влияния природы мезопористого носителя на скорость реакции гидрирования КА и селективность образования КС была исследована активность Ir катализаторов на основе Сибунита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основным продуктом гидрирования КА в присутствии катализатора Ir/C является бутаналь, при этом наблюдается образование КС и бутанола в сопоставимых количествах (рис. 8а), в то время как на Ir/ Al_2O_3 основным продуктом является КС, образование бутанала происходит с меньшей скоростью (рис. 8б). Селективность образования КС на Ir/ Al_2O_3 гораздо выше, чем на Ir/C, при этом максимальная селективность по КС наблюдается при одинаковой конверсии 20-25 %, достигая около 50 % и 35 % на Ir/ Al_2O_3 и Ir/C соответственно (рис. 8в). На основании полученных данных можно сделать вывод, что мезопористый

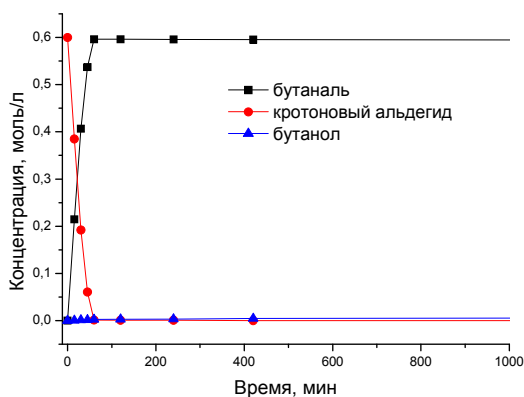


Рис. 7. Кинетические зависимости для реакции гидрирования КА на 4 % Pd/C в 1,4- диоксане. Условия реакции: $m_{\text{кат}}$ (4 %Pd/C) = 40 мг, $P(\text{H}_2) = 0,84\text{ МПа}$, $T = 323\text{ К}$

Fig. 7. Kinetics of crotonaldehyde hydrogenation over 4 % Pd/C in 1,4-dioxane. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 40\text{ mg}$, $T = 323\text{ K}$, $P(\text{H}_2) = 0.84\text{ MPa}$, $C_0 = 0.6\text{ M}$

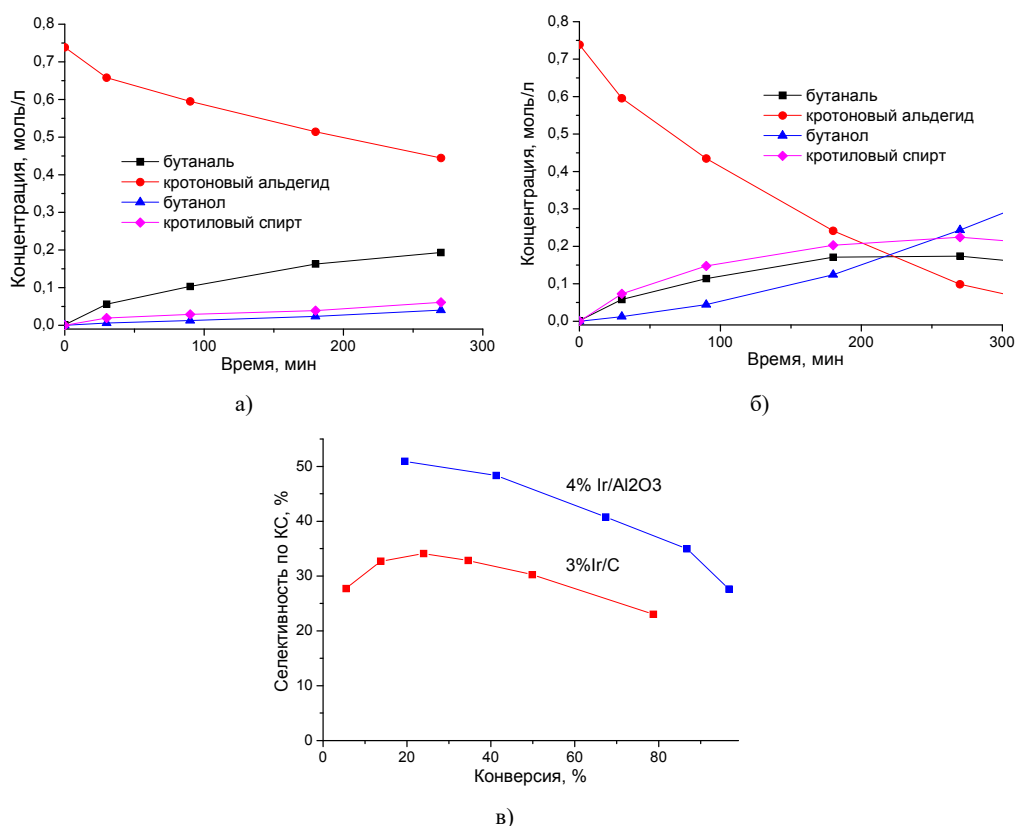


Рис. 8. Кинетические зависимости для реакции гидрирования КА в присутствии Ir, нанесенного на: а – углеродный носитель Сибунит; б – γ -Al₂O₃; в – зависимость селективности по КС от конверсии КА. Условия реакций: $m_{\text{кат}} = 150$ мг, $P(\text{H}_2) = 1,15$ МПа (Ir/C), $P(\text{H}_2) = 0,84$ МПа (Ir/Al₂O₃), $T = 453$ К, $C_0 = 0,74$ М, растворитель: декан

Fig. 8. Kinetics of crotonaldehyde hydrogenation over Ir on a – carbon support Sibunit, б – γ -Al₂O₃, в – dependence of selectivity to crotyl alcohol vs. crotonaldehyde conversion for Ir/C and Ir/Al₂O₃. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $P(\text{H}_2) = 1.15$ MPa (Ir/C) and $P(\text{H}_2) = 0.84$ MPa (Ir/Al₂O₃), $T = 453$ K, $C_0 = 0.74$ M, solvent: decane

γ -Al₂O₃ может быть использован в качестве носителя активного компонента в конкурентном гидрировании $-C=O$ группы. По-видимому, адсорбция КА на Ir/Al₂O₃ происходит преимущественно по $-C=O$ группе, в то время как на Ir/C и по $-C=C-$ связи.

Ранее авторами была показана высокая активность и селективность рениевых катализаторов в реакции гидрирования пентановой кислоты в пентанол [23], обусловленные высокой оксифильностью рения. Гидрирование КА в присутствии Re/Al₂O₃ и Ir/Al₂O₃ выявило, что оба металла обеспечивают образование КС, однако селективность по КС и скорость гидрирования КА в присутствии Re/Al₂O₃ приблизительно в 2 раза ниже, чем на Ir/Al₂O₃ (рис. 9а, б).

Установлено, что температура оказывает существенное влияние на скорость превращения КА (рис. 9а). На основании зависимости скорости реакции от температуры в координатах Аррениуса (рис. 9б) определены кажущиеся энергии активации E_a гидрирования КА (30 кДж/моль), а также образования бутанала (34 кДж/моль) и КС (33 кДж/моль), которые имеют сопоста-

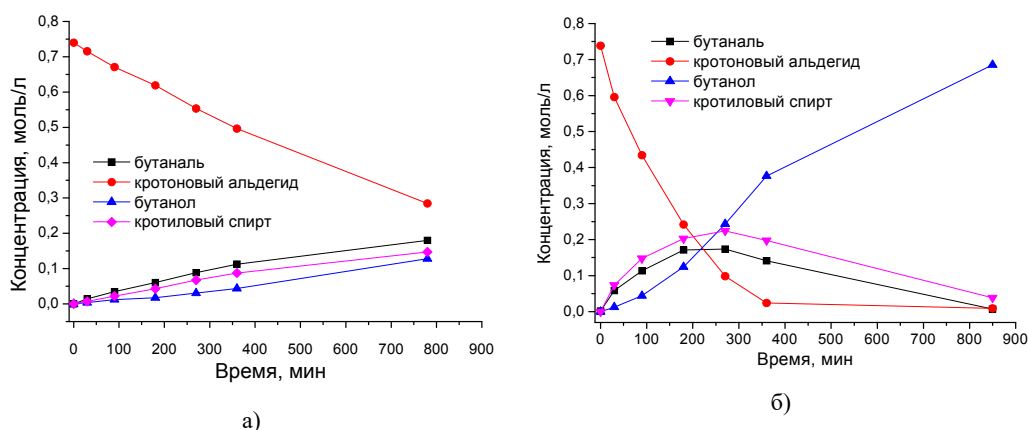


Рис. 9. Кинетические зависимости для реакции гидрирования КА в присутствии: а – $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Условия реакции: $m_{\text{кат}} = 150$ мг, $P(\text{H}_2) = 0,84$ МПа, $T = 453$ К, $C_0 = 0,74$ М, растворитель: декан

Fig. 9. Kinetics of crotonaldehyde hydrogenation over а – $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 453$ К, $P(\text{H}_2) = 0.84$ МПа, $C_0 = 0.74$ М, solvent: decane

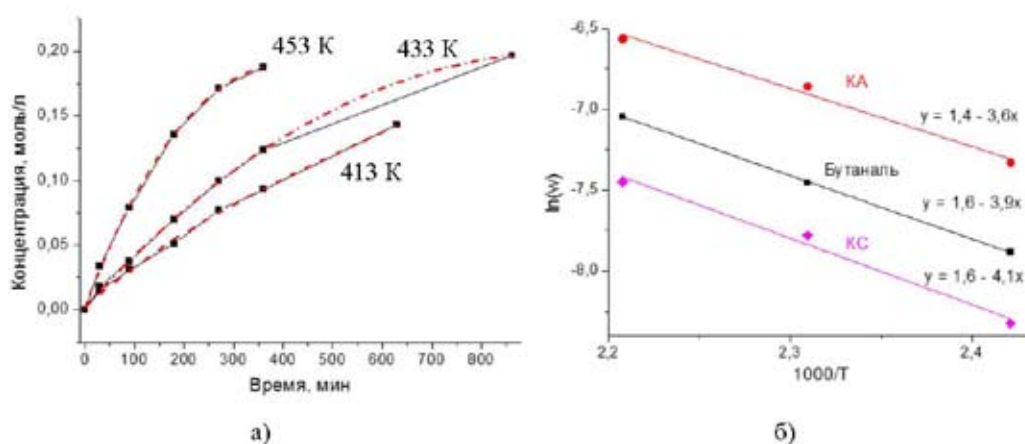


Рис. 10. Экспериментальная зависимость концентрации КС от времени реакции (сплошная линия) и полиномиальная зависимость (пунктирная линия) (а), зависимость скорости реакции от температуры в координатах Аррениуса для КА, бутанала и КС (б). Условия реакций: $m_{\text{кат}} (\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 150$ мг, $P(\text{H}_2) = 0,84$ МПа, $T = 413\text{--}453$ К, $C_0 = 0,74$ М, растворитель: декан

Fig. 10. Dependence of crotyl alcohol concentration on time at 413, 433 and 453 К – experimental (solid line) and polynomial (dash line) (а), Arrhenius temperature dependence for crotonaldehyde, crotyl alcohol and butanal (б). Reaction conditions: $m_{\text{cat}} (\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 150$ mg, $P(\text{H}_2) = 0.84$ МПа, $T = 413\text{--}453$ К, $C_0 = 0.74$ М, solvent: decane

вимые значения. Интересно отметить, что величина E_a для гидрирования КА на $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сопоставима с литературными данными, полученными для Ir/SiO_2 ($20\div 25$ кДж/моль) и Ir/TiO_2 ($29\div 31$ кДж/моль) [10] (рис. 10).

Была также изучена стабильность работы катализатора 4 % $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на трех циклах с длительностью цикла 1 ч. Показано, что селективность образования КС уменьшается, а селективность по бутаналу возрастает с каждым циклом (рис. 11).

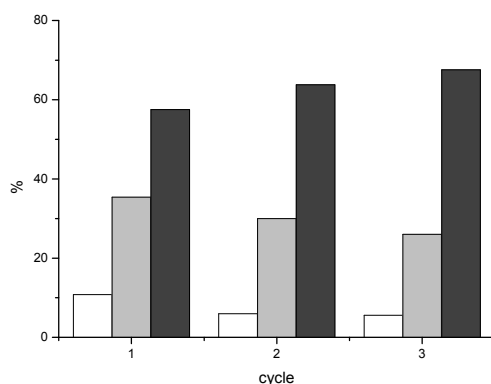


Рис. 11. Зависимость конверсии КА (белый цвет), селективности по КС (серый) и по бутаналу (черный) для катализатора 4 % Ir/Al₂O₃ от количества циклов. Условия реакций: $m_{\text{cat}} = 150$ мг, $P(\text{H}_2) = 0,84$ МПа, $T = 453$ К, $C_0 = 0,74$ М, растворитель: декан

Fig. 11. Croton aldehyde conversion (white), and selectivity to crotyl alcohol (grey) and butanal (black) for different catalytic cycles. Reaction conditions: m_{cat} (4 % Ir/Al₂O₃) = 150 mg, $P(\text{H}_2) = 0.84$ MPa, $T = 453$ K, $C_0 = 0.74$ M, solvent: decane

Таким образом, сравнительное исследование жидкофазного гидрирования КА в неполярных и полярных средах на монометаллических Pd-, Pt-, Ir-, Re-катализаторах, нанесенных на мезопористые носители – углеродный носитель Сибунит и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показало, что наиболее эффективно образование КС происходит при гидрировании КА на Ir/Al₂O₃ в апротонном неполярном растворителе (декан). Селективность по КС возрастает с увеличением температуры, достигая 30 % при конверсии 25 % (453 К, 0,84 МПа). Найденная величина $E_a(\text{КА})$ на Ir/Al₂O₃ сопоставима с $E_a(\text{КА})$ на Ir/TiO₂, проявляющем сильное взаимодействие металл-носитель. В ходе гидрирования КА на Ir/Al₂O₃ на рециклах происходит его дезактивация, сопровождающаяся заметным снижением селективности по КС.

Авторы благодарны сотрудникам ИК СО РАН к.ф.-м.н. Е.Ю. Герасимову за исследование образцов методом ПЭМ, к.х.н. И.П. Просвирину за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Н.В. Штерцер за исследование образцов методом ТГ-ДТА и И.Л. Краевской за исследование образцов рентгенофлуоресцентным методом анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А17-117041710075-0).

Работа в части синтеза и анализа катализаторов поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а.

Список литературы

1. Li B., Hong X., Lin J.-J., Hu G.-S., Yu Q., Wang Y.-J., Luo M.-F., Lu J.-Q. Promoting effect of Ir on the catalytic property of Ru/ZnO catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Applied Surface Science* 2013. Vol. 280, P. 179-185.
2. Narayanan S. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2003. Vol. 2, P. 107-121.

3. Gallezot P., Richard D. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. *Catalysis Reviews* 1998. Vol. 40, P. 81-126.
4. Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R. Catalytic behaviour of carbon supported platinum group metals in the hydrogenation and isomerization of methyl oleate. *Applied Catalysis A: General* 2009. Vol. 357(2), P. 170-177.
5. Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto Sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil. *Reaction Kinetics Catalysis Letters* 2008. Vol. 95, P. 3–12.
6. Basale R. Selective catalytic hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol: investigation of the role of the promoter. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2013. P. 157.
7. Maki-Arvela P., Ha'jek J., Salmi T., Murzin D.Yu. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2005. Vol. 292, P. 1–49.
8. Hidalgo-Carrillo J., Aramendia M.A., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. Support and solvent effects on the liquid-phase chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2010. Vol. 385, P. 190-200.
9. Gebauer-Henke E., Farbotko J., Touroude R., Rynkowski J. A comparative study of Ir/Ga₂O₃, Pt/Ga₂O₃, and Ru/Ga₂O₃ catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Kinetics and Catalysis* 2008. Vol. 49(4), P. 574-580.
10. Reyes P., Aguirre M.C., Pecchi G., Fierro J.L.G. Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000. Vol. 164, P. 245–251.
11. Englisch M., Ranade V.S., Lercher J.A. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1997. Vol. 167, P. 111-122.
12. He S., Xie L., Che M., Chan H.C., Yang L., Shi Z., Tang Y., Gao Q. Chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes on hydrogenated MoOx nanorods supported iridium nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2016. Vol. 425, P. 248-254.
13. Ning X., Yu-Meng Xu Y.-M., Wu A.-Q., Tang C., Jia A.-P., Luo M.-F., Lu J.-Q. Kinetic study of selective hydrogenation of crotonaldehyde over Fe-promoted Ir/BN catalysts. *Applied Surface Science* 2019. Vol. 463, P. 463–473.
14. Tamura M., Tokonami K., Nakagawa Y., Tomishige K. Effective NbOx-modified Ir/SiO₂ catalyst for selective gas-phase hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2017. Vol. 5, P. 3685–3697.
15. Taniya K., Yu C.H., Takado H., Hara T., Okemoto A., Horie T., Ichihashi Y., Tsang S.C., Nishiyama S. Synthesis of bimetallic SnPt-nanoparticle catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde: Relationship between Sn_xPt_y alloy phase and catalytic performance. *Catalysis Today* 2018. Vol. 303, P. 241-248.
16. Ide M.S., Hao B., Neurock M., Davis R.J. Mechanistic insights on the hydrogenation of α,β -unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols over metal catalysts. *ACS Catalysis* 2012. Vol. 2, P. 671-683.
17. Mäki-Arvela P., Kuusisto J., Sevilla E.M., Simakova I., Mikkola J.-P., Myllyoja J., Salmi T., Murzin D.Yu. Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2008. Vol. 345(2), P. 201-212.

18. Zaytseva Y.A., Panchenko V.N., Simonov M.N., Shutilov A.A., Zenkovets G.A., Renz M., Simakova I.L., Parmon V.N. Effect of gas atmosphere on catalytic behaviour of zirconia, ceria and ceria-zirconia catalysts in valeric acid ketonization. *Topics in Catalysis* 2013. Vol. 56(9-10), P. 846-855.
19. Mäki-Arvela P., Martin G., Simakova I., Tokarev A., Wärnå J., Hemming J., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu. Kinetics, catalyst deactivation and modeling in the hydrogenation of β -sitosterol to β -sitostanol over microporous and mesoporous carbon supported Pd catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2009. Vol. 154(1-3), P. 45-51.
20. Godina L.I., Tokarev A.V., Simakova I.L., Mäki-Arvela P., Kortesmäki E., Gläsel J., Kronberg L., Etzold B., Murzin D.Y. Aqueous-phase reforming of alcohols with three carbon atoms on carbon-supported Pt. *Catalysis Today* 2018. Vol. 301, P. 78-89.
21. Simakova I.L., Demidova Y.S., Prihod'ko S.A., Simonov M.N., Shabalin A.Yu. Liquid phase pentanol Guerbet-Markovnikov condensation over VIII group metals. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016. Vol. 9 (2). P. 201-211.
22. Panchenko V.N., Paukshtis E.A., Simakova I.L., Murzin D.Yu. Solid base assisted n-pentanol coupling over VIII group metals: elucidation of the Guerbet reaction mechanism by DRIFTS. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017. Vol. 56(45), P. 13310-13321.
23. Simakova I.L., Demidova Y.S., Prihod'ko S.A., Simonov M.N., Shabalin A.Yu. Catalytic hydrogenation of pentanoic acid over VIII group metals. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. Vol. 8 (3), P. 439-449.